PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶:

C07D 417/14, 403/14, A61K 31/53

A1

(11) Numéro de publication internationale: WO 98/25922

(43) Date de publication internationale: 18 juin 1998 (18.06.98)

FR

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01995

(22) Date de dépôt international: 6 novembre 1997 (06.11.97)

(30) Données relatives à la priorité:
96/15368
13 décembre 1996 (13.12.96)

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

- (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RICHARD, Hervé [FR/FR]; 31, rue Robert Schumann, F-93420 Villepinte (FR). LEDUC, Madeleine [FR/FR]; Résidence Les Chèvrefeuilles, Appartement 65, 29, rue des Boulets, F-75011 Paris (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77770 Coupvray (FR).
- (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent, L'Oréal D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

- (54) Title: INSOLUBLE S-TRIAZINE DERIVATIVES AND THEIR USE AS UV FILTERS
- (54) Titre: DERIVES INSOLUBLES DE S-TRIAZINE ET LEUR UTILISATION COMME FILTRES UV
- (57) Abstract

The invention concerns novel insoluble s-triazine derivatives bearing benzotriazole and/or benzathiozole groups, their method of preparation and their use in particulate form as UV filters, in particular in cosmetics. The invention also concerns the application of these compounds particularly for skin and hair protection against UV radiation.

(57) Abrégé

La présente invention concerne de nouveaux dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles, leur procédé de préparation et leurs utilisations sous forme particulaire en tant que filtres UV, notamment dans le domaine cosmétique. Elle concerne également l'application de ces composés notamment à la protection de la peau et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK-	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
ΑÜ	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
ΑZ	Azerbaīdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Мопасо	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
Вј	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
СН	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	K2	Kazakstan	RO	Roumanie		
cz	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

DERIVES INSOLUBLES DE S-TRIAZINE ET LEUR UTILISATION COMME FILTERS UV

- La présente invention concerne de nouveaux dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles, leur procédé de préparation et leurs utilisations sous forme particulaire en tant que filtres UV, notamment dans le domaine cosmétique.
- La présente invention concerne également l'utilisation de ces nouveaux composés pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, ou pour la protection de toute autre matière sensible aux UV (verres minéraux ou organiques, plastiques ou autre).
- On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.
- On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles

que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

- Un grand nombre de composés ont déjà été proposés comme filtres solaires, sous la forme essentiellement de filtres organiques solubles ou de composés inorganiques insolubles. Ces filtres doivent pouvoir absorber ou bloquer les rayons nocifs du soleil tout en restant inoffensifs pour l'utilisateur.
- 10 A cet égard, et afin de limiter les éventuels risques d'allergie sur la peau engendrés par les filtres organiques du fait de leur solubilité, on utilise de plus en plus, pour filtrer les rayons UV, des pigments minéraux tels que l'oxyde de zinc ou encore l'oxyde de titane. Cependant, ces pigments minéraux présentent l'inconvénient d'être sensibles au rayonnement solaire (phénomène connu sous le nom de photobleuissement). Par ailleurs, à quantités équivalentes, ces pigments minéraux sont moins efficaces dans la protection UV que les filtres organiques susmentionnés.
- Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert de nouveaux filtres UV, insolubles, non minéraux, capables d'absorber à la fois dans l'UV-A et l'UV-B, et qui présentent l'avantage de cumuler à la fois des propriétés de diffusion, puisque ce sont des pigments organiques solides, et d'absorption.

25

Cette découverte est à la base de l'invention.

Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouveaux composés répondant à la formule suivante (I) :

PCT/FR97/01995

$$R_{1} \xrightarrow{3} \underset{N}{N} R_{2}$$

$$R_{1} \xrightarrow{(I)}$$

dans laquelle les symboles R_1 , identiques ou différents, sont les radicaux de formules (II) ou (III) suivantes :

$$\begin{bmatrix} & & & \\ &$$

5

10

15

(III)

- R₂ est un halogène, N(R₄)₂, OR₅ ou un groupement R₁,
- R₃ ,identiques ou différents, sont des radicaux alkyle en C₁-C₈ linéaires ou ramifiés, des radicaux alkoxy en C₁-C₃ étant entendu que, dans ce dernier cas, deux R₃ adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone, OH, NHCOCH₃ ou NH₂,
- R_4 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié, deux R_4 pouvant former ensemble un cycle de 4 ou 5 atomes de carbone,

- n est 0, 1, 2, 3 ou 4,
- R₅ est un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les radicaux R₁, identiques ou différents, désignent les radicaux de formules (II') ou (III') suivantes :

$$\begin{bmatrix} & & & \\$$

(II')

$$(R_3)_{n'}$$

(III')

dans lesquelles les radicaux R_3 ont la même signification qu'aux formules (II) et (III) et n' est 0, 1, 2 ou 3.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les deux radicaux R_1 et le radical R_2 sont identiques. De préférence encore, les deux radicaux R_1 et le radical R_2 sont identiques et désignent un radical de formule (II').

20

30

Ces nouveaux composés s-triaziniques insolubles peuvent être utilisés comme filtres solaires pour la peau humaine et les cheveux ainsi que comme agents protecteurs de la lumière dans l'industrie des plastiques.

Les dérivés de l'invention sont des composés insolubles et capables d'absorber simultanément dans l'UV-A et dans l'UV-B. Les radicaux de formules (II) et (III) sont des motifs filtrants qui absorbent généralement le rayonnement UV-A; les nouveaux composés insolubles conformes à la présente invention, substitués par ces radicaux, présentent l'avantage inattendu et surprenant d'absorber à la fois dans l'UV-A et dans l'UV-B.

Par ailleurs, outre leurs propriétés filtrantes et dispersantes, ces nouveaux dérivés présentent une bonne stabilité chimique et photochimique. Du fait de leur insolubilité, ils présentent peu de risques de pénétration dans l'épiderme. Ces composés sont donc tout indiqués pour la préparation de compositions destinées à la protection solaire de la peau et des cheveux.

Par composés insolubles ou substantiellement insolubles, on entend, au sens de la présente invention, des composés dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,1 % en poids, dont la solubilité dans l'huile de vaseline est inférieure à 1% en poids, et enfin, dont la solubilité dans un mélange d'esters de triglycérides tel que le « Miglyol 812 » commercialisé par la société Dynamit Nobel est inférieure à 2%, également en poids.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I) définis ci-avant consistant à faire réagir un composé de formule (IV) ci-dessous avec les dérivés de formules R₁H et R₂H selon le schéma réactionnel ci-dessous :

$$X$$
 N
 N
 $+$
 $(2+m)$
 R_1H
 $+$
 $(1-m)$
 R_2H
 (IV)

où:

- R₁ et R₂ répondent aux définitions données pour la formule (I) ci-dessus,
- X représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome,
- 5 m est 0 ou 1.

Les composés R₁H peuvent être préparés selon des méthodes connues telles que décrites dans les brevets DE 2,128,005, EP 221,630, FR 1,324,897 ou dans l'article de T.Konstantinova et al, Polymer Degradation and Stability, 43, 187 (1994).

Ainsi, comme dérivés aminés de benzotriazole, on peut citer :

- le 2-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-5-methoxybenzotriazole décrit dans le
 document EP 221,630,
 - le 2-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzotriazole, le 2-(2-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazole et le 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-5-aminobenzotriazole décrits dans les documents US 3,159,646 et GB 1,346,764,

20

30

- le 2-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzotriazole décrit dans le document J.Belusa et al, Chem.Zvesti,
- le 2-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-5-chlorobenzotriazole et le 2-(2-hydroxy-4-aminophenyl)-5-chlorobenzotriazole décrits dans le document H.S.Freeman et al, Dyes and Pigments, 20, 171 (1992),
 - le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-methylphenyl)benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-ter-butylphenyl)benzotriazole et le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-ter-octylphenyl)-benzotriazole qui peuvent être préparés selon des méthodes décrites dans les documents DE 2,128,005 et GB 1,346,764.

15

20

25

30

Comme dérivé aminé de benzothiazole, on peut citer par exemple le 2-(para-amino phényl)-6-methylbenzothiazole décrit dans le document US 2,334,348.

Les réactions ci-dessus peuvent être effectuées éventuellement en présence d'un solvant (toluène, xylène ou acétone/eau).

Parmi les composés conformes à l'invention, on peut citer plus particulièrement :

- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
 - 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

Ces nouveaux dérivés de s-triazine insolubles ou substantiellement insolubles peuvent être amenés sous une forme particulaire convenable par tout moyen ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation. Ils peuvent ensuite être utilisés comme pigments pour la protection solaire de la peau humaine et des cheveux. Ils peuvent également être utilisés comme agents protecteurs de la lumière dans l'industrie des plastiques, du verre (emballage, verres optiques, notamment pour lunetterie) et autres.

La présente invention a également pour objet une composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, comprenant une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

Plus particulièrement, lorsque la matière sensible à protéger est la peau et/ou les cheveux, cette composition se présente sous la forme d'une composition cosmétique comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

PCT/FR97/01995

De préférence, les composés selon l'invention sont utilisés, dans les compositions cosmétiques conformes à l'invention, sous forme particulaire, la taille moyenne des particules étant inférieure à $20~\mu m$.

- Le ou les composés de formule (I) peuvent être présents dans la composition cosmétique selon l'invention dans des proportions comprises entre 0,1 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 15%.
- La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux ou comme composition antisolaire.

Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrophiles ou lipophiles, autres que ceux de la présente invention. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine autres que les composés conformes à la présente invention, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β-diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A 0 487 404.

25

15

20

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm)

d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demande de brevets EP-A- 0 518 772 et EP-A- 0 518 773.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les silicones , les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly-α-oléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

30

10

15

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non

25

telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement au composé conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Lorsque la composition selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique, de laque pour cheveux et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

30 Lorsque la matière sensible à protéger est un verre organique et/ou minéral ou une matière plastique, les compositions selon l'invention peuvent se présenter

15

sous la forme d'un vernis que l'on applique sur ladite matière sensible afin de la protéger du rayonnement ultraviolet.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) dans des, ou pour la fabrication de, compositions destinées à protéger des matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.

En particulier, elle a pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule

(I) dans des, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la

protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en

particulier le rayonnement solaire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) dans des, ou pour la fabrication de, vernis destinés à protéger des verres organiques et/ou minéraux ou des matières plastiques du rayonnement ultraviolet, en particulier du rayonnement solaire.

Les composés de l'invention peuvent également être incorporés directement dans des matières plastiques, ou dans d'autres matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en vue de protéger ces dernières contre ledit rayonnement.

La présente invention a ainsi également pour objet un procédé de protection d'une matière sensible au rayonnement ultraviolet et/ou solaire contre ledit rayonnement, consistant à appliquer sur, ou à incorporer dans, ladite matière sensible une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I).

30 En particulier, le procédé selon l'invention peut consister à appliquer sur la peau et/ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

15

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention consiste à incorporer dans une matière plastique une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I) afin de protéger ladite matière plastique contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.

Ainsi, un objet de l'invention est une composition de matière plastique protégée par un tel procédé.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention consiste à appliquer une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition à la surface d'un verre minéral ou organique.

Ainsi, finalement, un dernier objet de l'invention est une composition verrière protégée par ce procédé.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1:

Préparation de la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine :

On chauffe au reflux pendant 12 heures sous azote un mélange de 2-(2-hydroxy-3-amino-5-methylphenyl)benzotriazole (1.2 g, 5 10⁻³ mole) et le chlorure de cyanuryle (0.276 g, 1.5 10⁻³ mole) dans 50 ml de xylène. Un précipité s'est formé que l'on filtre, rince au xylène et sèche sous vide. On obtient ainsi le dérivé (1 g, Rendement = 83%) présentant les caractéristiques suivantes :

- poudre jaune pâle

- Pf > 270 °C.

Analyse élémentaire pour C₄₂H₃₃N₁₅O₃:

théorie :

C:63.39

H:4.18

N: 26.40

trouvé:

C: 64.09

H: 4.25

N: 26.12

Cette 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-striazine a été tamisée à 50 µm sur un tamis de monture Inox-toile Inox. Puis 20 elle a été dispersée dans de la vaseline blanche vendue sous la dénomination commerciale « Codex 236 » par la société Sarega à la température de fusion de la vaseline et à raison de 5 g de 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine tamisée pour 100 g de vaseline. Ce mélange a ensuite été traité aux ultra-sons pour assurer une dispersion homogène. Un film d'une épaisseur de 10 µm a été analysé.

5

20

Le spectre d'absorption UV solide a été obtenu à partir d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2101 PC et est représenté sur la figure 1.

On voit clairement sur cette figure que la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-10 hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine absorbe dans l'ensemble du rayonnement UV (280-400 nm).

EXEMPLE 2:

Préparation de la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl)

15 phénylamino]-s-triazine :

Dans un ballon tout équipé, on introduit le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-ter-octylphenyl)benzotriazole (3,38 g, 0,01 mole) dans 50 ml de xylène. A température ambiante, sous courant d'azote, on introduit par portions le chlorure de cyanuryle (0,553 g, 3x10⁻³ mole) en 30 minutes, on chauffe le tout à 60 °C. On laisse le mélange à cette température pendant 1 heure puis on porte

au reflux pendant 3 heures 30 minutes. Le mélange limpide est refroidi vers 60 °C; on y ajoute 60 ml d'éthanol et le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éthanol puis à l'eau. On obtient ainsi le dérivé (3,3 g, rendement 100%) ayant les caractéristiques suivantes :

5

- poudre jaune pâle
- Pf > 270°C
- UV (CHCl₃) λ_{max} =326 nm, ϵ_{max} =68 600
- UV : (sous forme solide) : voir figure 2 (spectre d'absorption)

10 Analyse élémentaire pour C₆₃H₇₅N₁₅O₃:

théorie:

C: 69,40

H: 6,93

N: 19,27

trouvé:

C: 69,39

H: 6.96

N: 18,95

On a mesuré le spectre d'absorption UV solide de cette 2,4,6-tris[(3'benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine selon le même protocole que dans l'exemple 1. Ce spectre est représenté sur la figure 2. On voit également clairement sur cette figure 2 que la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine absorbe dans l'ensemble du rayonnement UV (280-400 nm).

20

25

30

15

EXEMPLE 3:

On donne ci-après un exemple concret d'une composition cosmétique se présentant sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition) :

- mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination commerciale « SINNOVAX AO » par HENKEL

7 %

2 %

- mélange de mono et distéarate de glycérol non autoémulsionnable

- alcool cétylique

1.5 %

WO 98/25922 PCT/FR97/01995

		16	
	- huile de silicone		1.5 %
	- adipate de diisopropyle		15 %
	- dérivé de l'exemple 1		5 %
	- glycérine		20 %
5	- parfum, conservateurs	qs	
	- eau	qsp	100 %

Cette composition a été réalisée de la manière suivante : après réalisation de l'émulsion, on a dispersé le filtre vers 40°C. On a ensuite homogénéisé la crème obtenue à la tricylindre.

Cette composition absorbe dans l'ensemble du rayonnement UV.

PCT/FR97/01995

17 REVENDICATIONS

1. Composé de formule (I) suivante :

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & N & R_2 \\
N & N & N \\
R_1 & (I)
\end{array}$$

5

dans laquelle les symboles R_1 , identiques ou différents, sont les radicaux de formules (II) ou (III) suivantes :

- R_2 est un halogène, $N(R_4)_2$, OR_5 ou un groupement R_1 ,
- R₃ ,identiques ou différents, sont des radicaux alkyle en C₁-C₈ linéaires ou ramifiés, des radicaux alkoxy en C₁-C₃ étant entendu que, dans ce dernier cas, deux R₃ adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone, OH, NHCOCH₃ ou NH₂,

15

20

- R_4 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié, deux R_4 pouvant former ensemble un cycle de 4 ou 5 atomes de carbone,
- n est 0, 1, 2, 3 ou 4,
- 5 R_s est un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆.
 - 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les radicaux R_1 , identiques ou différents, désignent les radicaux de formules (II') ou (III') suivantes :

$$\begin{bmatrix} & & & \\ &$$

 $(R_3)_n$

(111')

dans lesquelles les radicaux R_3 ont la même signification qu'aux formules (II) et (III) de la revendication 1 et n' est 0, 1, 2 ou 3.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les radicaux R_1 et le radical R_2 sont identiques.

- 4. Composé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que lesdits radicaux R_1 et R_2 désignent un radical de formule (II').
- 5. Composé selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi les composés suivants : la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine et 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.
- 6. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un composé de formule (IV) ci-dessous avec les dérivés de formules R₁H et R₂H selon le schéma réactionnel ci-dessous :

où:

- R₁ et R₂ répondent aux définitions de l'une quelconque des revendications 1 à 5,
- 20 X représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome,
 - m est 0 ou 1.
 - 7. Composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, caractérisée par le fait qu'elle comprend une quantité efficace d'au moins un composé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5.
 - 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit composé est sous forme de particules.

- 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition cosmétique destinée à protéger la peau et/ou les cheveux.
- 10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que la
 taille moyenne desdites particules est inférieure à 20 μm.
 - 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, dudit composé.

- 12. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un vernis destiné à protéger un verre organique et/ou minéral ou une matière plastique.
- 13. Utilisation d'au moins un composé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans des, ou pour la fabrication de, compositions destinées à protéger des matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.
- 14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que lesdites compositions sont des compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.
- 15. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que lesdites compositions sont des vernis pour la protection des verres organiques et/ou minéraux ou des matières plastiques contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.
- 30 16. Procédé de protection d'une matière sensible au rayonnement ultraviolet et/ou solaire, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur, ou à incorporer dans, ladite matière sensible une quantité efficace d'un composé tel

15

que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou d'une composition définie à l'une quelconque des revendications 7 à 12.

- 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à
 appliquer sur la peau et/ou les cheveux une quantité efficace d'une composition définie à l'une quelconque des revendications 9 à 11.
 - 18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à incorporer dans une matière plastique une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition.
 - 19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition à la surface d'un verre minéral ou organique.

20. Une composition de matière protégée selon le procédé de la revendication 18 ou 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interi hal Application No PCT/FR 97/01995

A. CLASSIF IPC 6	CO7D417/14 CO7D403/14 A61K31/53	3	
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C07D}$	symbols)	
Documentat	on searched other than minimum documentation to the extent that suc	ch documents are included in the flelds searched	
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data base	e and. where practical. search terms used)	
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category :	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevance	rant passages F	Relevant to claim No.
Α	EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) November 1993 see abstract	24	1-20
Α	EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 1996 see example 3	Apri 1	1-20
Α .	EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 1985 see example 7	December	1-20
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in anne.	х.
"A" docum consider filling of the cutation other "P" docum	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance document but published on or after the international late ant which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	"T" later document published after the internations or priority date and not in conflict with the appricted to understand the principle or theory un invention "X" document of particular relevance; the claimed cannot be considered novel or cannot be cor involve an inventive step when the document "Y" document of particular relevance; the claimed cannot be considered to involve an inventive document is combined with one or more other ments, such combination being obvious to a in the art. "&" document member of the same patent family	invention invention sidered to is taken alone invention step when the stack docu-
	nan the priority date claimed actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international search rep	ort
	0 January 1998	30/01/1998	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer De Jong, B	

ormation on patent family members

Interr 1al Application No
PCT/FR 97/01995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0570838 A	24-11-93	IT 1255729 B US 5346691 A	15-11 - 95 13-09 - 94
EP 0704444 A	03-04-96	AU 3064495 A	28-03-96
EP 0165608 A	27-12-85	JP 1808289 C JP 5017226 B JP 61024577 A	10-12-93 08-03-93 03-02-86

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema nternationale No PCT/FR 97/01995

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consulter (systems on classification survi des symboles de classement) CIB 6 CO7D Documentation consultée sutre que la documentationminimale dans la meaure du cos documents relevent des comaines sur resoulés a porté la recherche Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationalle (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche dutilitées) C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie: Identification des documents cres, avec. le cas échéant. l'indication des passages pertinents REP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 I 1-20 Touriem provembre 1996 A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1-20 EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 I 1-20 Voir la suite du cadre C pour la tinde la liste des descouments Voir exemple 7 Voir la suite du cadre C pour la tinde la liste des documents Catégories spéciales de documents cités: "A" document particulatement pertinent (sins cap pour comperation le principe continuation particulatement pertinent. Tirvation revendiquée ne paut et consument particulatement pertinent. Tirvation revendiques ne paut et en considere comme particulatement pertinent. Tirvation revendiques ne paut et en considere comme particulatement pertinent. Tirvation revendiques ne paut et en considere comme particulatement pertinent. Tirvation revendiques ne paut et en considere comme projection et activité inventive l'origine le condition des consideres comme projection projection des revendiques ne paut et en considére comme projection et au montre particulatement pertinent. Tirvation revendiques ne paut et en considére comme projection et au montre l'origine de particulatement pertinent. Tirvation revendiques ne paut et en considere comme projection et au montre l'origine de pour une particulatement pertinent. Tirvation revendiques ne paut et en considere comme projectie et paut de l'origine de pour une particulatement pertinen	CIB 6 C07D Documentation consultée autre que la documentationminimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consulted systems on classification survi des symboles de classements CIB 6 CO7D Documentation consultée suitre que la documentation minimale cans la mesure où ces documents relevent des domaines sur lesquels a porte la recherche Base de données efectionique consultée au cours de la recherche internationalle inom de la base de données, et si celle est realisable. Lemmés de recherche utilitées C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie: Identification des documents cares, avec. le cas echeant, l'indication des passages pertinents A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1996 A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1 1–20 Telepones précisies de cooluments cités: "A document au faire que la publication des passages pertinents de l'amilies de brevets sont indiques en annexe 1985 Voir le suite du cadre C pour la linde la liste des decouments **Catégories spéciales de cooluments cités: "A document définissant l'atat général de latéchnique, non considére comme particulatement pertinent; l'invention revendiquée ne paut en considére comme particulatement pertinent. Tin se clièpour comprende le principe du la fact de décoblication d'une suitre datation du pour une reseno pacificate ferai du sur une revenociation de partice de commen particulatement pertinent. Tinvention revendiquée ne paut d'excument particulatement pertinent. Tinvention revendiquée ne paut et resonation de partice de condition projecte de la condition de partice du cité pour determiner la daté después des des despois international utilité de pour determiner la daté después des la case después au une revendique no particulatement pertinent. L'invention revendiquée ne paut et condition de partice que de la comment particulatement pertinent. L'invention revendiquée ne paut et ne condition de pour de la service de particulate de la service de comment particulatement pertinent. L'invention revendiquée ne paut et reconscionant à table de comment projecte et paut	B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C07D Documentation consultée autre que la documentationminimale dans la mesure où ces documents relévent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche
Documentation mammate consultée surtre que la documentation minimale dans la mesure du ces cocuments rélèvent des comaines sur issquéis a pone la recherche des données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et al cela est resilisable, termes de racherche utilisées) C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie Identification des documents cités, avec le cas echeant. l'indication des passages pertinents A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1-20 novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1 1-20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 1985 voir exemple 7	Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C I B 6 C 0 7 D Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche
Documentation consultée autre que la documentazionnimimate dans la mesure où ces documents relèvent des comaines sur resquels a poné la recherche utilises : C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie : Identification des documents cités : avec. le cas deneant. l'indication des possages perfinents A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1-20 novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1-20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 1985 voir exemple 7 Voir la suite du cadre C pour la finde la lisse des documents * Catégories speciales de documents cités: "Catégories speciales de documents cités de la date document particulés de protries et narque pagranterant pas a l'état de la catrid devidente pour la rapide de potries et na apparamentant pas a l'état de la con	Documentation consultée autre que la documentationminimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche
Ease de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche utilisés) C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie Identification des documents criss, avec, le cas écheant. l'indication des passages perinents no, des revendications visées A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1-20 1996 Voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 1985 Voîr exemple 7 Catégories spéciales de documents crités: **Catégories spéciales de documents	·Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche
Ease de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche utilisés) C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie Identification des documents criss, avec, le cas écheant. l'indication des passages perinents no, des revendications visées A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1-20 1996 Voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 1985 Voîr exemple 7 Catégories spéciales de documents crités: **Catégories spéciales de documents	·Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Categorie: Identification des documents cités, avec.ie cas echeant. Findication des bassages perinents A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 1985 voir exemple 7 Categories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent ou des prior des maines de depoph international ou parse cette date "C document particulier authentier la date depoph international ou la tre decide depoph considéré comme particulier membre per principe ou la fiber de principe considéré comme particulier membre la date depoph international ou la tre decide depoph considéré pui indequês per la document particulier membre per la designations possible de la de depoph considéré comme particulier membre per la decide de depoph international ou la tre decide de production de puri des pour deferminer la date de depoph considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut et considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut et considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication de metion de métion de méti	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Categorie: Identification des documents cités, avec.ie cas echeant. Findication des bassages perinents A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 1985 voir exemple 7 Categories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent ou des prior des maines de depoph international ou parse cette date "C document particulier authentier la date depoph international ou la tre decide depoph considéré comme particulier membre per principe ou la fiber de principe considéré comme particulier membre la date depoph international ou la tre decide depoph considéré pui indequês per la document particulier membre per la designations possible de la de depoph considéré comme particulier membre per la decide de depoph international ou la tre decide de production de puri des pour deferminer la date de depoph considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut et considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut et considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication de metion de métion de méti	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Categorie: Identification des documents cités, avec.ie cas echeant. Findication des bassages perinents A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 1985 voir exemple 7 Categories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent ou des prior des maines de depoph international ou parse cette date "C document particulier authentier la date depoph international ou la tre decide depoph considéré comme particulier membre per principe ou la fiber de principe considéré comme particulier membre la date depoph international ou la tre decide depoph considéré pui indequês per la document particulier membre per la designations possible de la de depoph considéré comme particulier membre per la decide de depoph international ou la tre decide de production de puri des pour deferminer la date de depoph considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut et considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut et considéré comme nouvelle ou comme implication revendiquée ne peut des considérés comme nouvelle ou comme implication de metion de métion de méti	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie Identification des documents cries. avec.le cas écheant. l'indication des passages perinents no. des revendications visees A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1-20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 1985 voir exemple 7 Voir le suite du cadre C pour la finde la liste des documents voir exemple 7 Virile suite du cadre C pour la finde la liste des documents voir exemple 7 Les document administrant l'état général de latechnique, non considéré comme particulièrement perintent exemple 3 nouver définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulièrement perintent exemple 3 nouver des pour déterminair la date depublication of une prés cette date pur des pour déterminair la date depublication d'une prés cette date pur des pour déterminair la date depublication d'une prés cette date pur des pour déterminair la date depublication d'une pres de la comme natique en peut des considérés comme natique en peut des considérés comme natique en peut des considérés comme nouvelle ou comme insplaquat une activité inventor revendiquée ne peut et exposition ou tous aurres moyens peut et son considéré comme natique cate comme natique en peut et de considéré comme natique qui metal en viceur peut et de considéré comme natique en peut et de considéré comme natique qui metal en viceur peut et de considéré comme natique qui metal en viceur peut et de considéré comme natique qui metal en viceur peut et de considéré comme natique en peut de considéré comme natique que metal de comme natique en peut et de considéré comme natique en peut et des considérés comme natique en peut et de considéré comme	i idileasi
A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 vo1r abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 Categones speciales de documents cités: **Categones speciales de documents cités: **A document définissant l'état général de latechnique, non considére comme particulièrement pertinent ou sepre cette date **Coulement définissant l'état général de latechnique, non considére comme particulièrement pertinent cut de priorité ou cité pour déterminer la date de pénorité et na papartemenant pas à l'état de la descriptions de priorité out lés pour déterminer la date de pour l'état de la descriptions de l'état de la descriptions de l'état de la descriptions de l'état de la description de priorité out les provinces de l'état de la description de priorité out les priorité et de l'état de la l'état de la description de priorité out les priorité de l'état de la l'état de la l'état de l'état de la l'état de la l'état de la l'état de l'état de la l'état de	Guine 67
A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 vo1r abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 Categones speciales de documents cités: **Categones speciales de documents cités: **A document définissant l'état général de latechnique, non considére comme particulièrement pertinent ou sepre cette date **Coulement définissant l'état général de latechnique, non considére comme particulièrement pertinent cut de priorité ou cité pour déterminer la date de pénorité et na papartemenant pas à l'état de la descriptions de priorité out lés pour déterminer la date de pour l'état de la descriptions de l'état de la descriptions de l'état de la descriptions de l'état de la description de priorité out les provinces de l'état de la description de priorité out les priorité et de l'état de la l'état de la description de priorité out les priorité de l'état de la l'état de la l'état de l'état de la l'état de la l'état de la l'état de l'état de la l'état de	
A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 vo1r abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 Categones speciales de documents cités: **Categones speciales de documents cités: **A document définissant l'état général de latechnique, non considére comme particulièrement pertinent ou sepre cette date **Coulement définissant l'état général de latechnique, non considére comme particulièrement pertinent cut de priorité ou cité pour déterminer la date de pénorité et na papartemenant pas à l'état de la descriptions de priorité out lés pour déterminer la date de pour l'état de la descriptions de l'état de la descriptions de l'état de la descriptions de l'état de la description de priorité out les provinces de l'état de la description de priorité out les priorité et de l'état de la l'état de la description de priorité out les priorité de l'état de la l'état de la l'état de l'état de la l'état de la l'état de la l'état de l'état de la l'état de	
A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1–20 novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 1985 voir exemple 7 **Categones spéciales de documents cités: 7.* document définissant l'état général de latochnique, non considére comme particulièrement perlinent 2 de decembre 2 de document activité invention avaires activité invention pouvant jeter un double sur une revendication de priorité ou cité pour determiner la date des publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale gelle qu'indiquée) de comment particulièrement perlinent 2 date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale gelle qu'indiquée) concernité extrement particulièrement perlinent: l'invention revendiquée ne peut d'et considéré comme nutriculière ment perlinent une activité inventive par rapport au document perlinent: l'invention revendiquée ne peut d'et considéré comme particulièrement perlinent invention que reposition ou tous autres moyens 2 de comment perlinent l'invention revendiquée ne peut d'et considéré comme particulièrement perlinent l'inventive par rapport au document considiéré soldement vendeure peut a decomment perlinent l'invention revendiquée ne peut d'et considéré comme nutrient en certaint à une de dévinée prouve de la courment perlinent l'invention revendiquée ne peut d'et considéré peut au courment perlinent l'invention revendiquée ne peut de courment perlinent l'invention revendiquée ne peut de courment peut au decument en l'exemple de une prison de une de decomment peut de la courment peut au courment peut l'exemple de la des de devoir le le la cettre de la courment peut l'exemple	C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS
novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 1985 voir exemple 7 **Catégones spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de latechnique. non consideré comme particulierement perinent **Todocument définissant l'état général de latechnique. non consideré comme particulierement perinent **Courier antietieur, mais ispublié à la date de dépublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qui indique) **O' document se référant à une divulgation oraie, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens **Procument publié avant la date de de dépublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qui indique) **O' document particulierement periner in cate de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qui indique) **O' document particulierement periner international course priorité ou la tien de dividistion oraie, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens **Procument particulierement periner interior revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raipport au document periner interior revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raipport au document principalité avant la date de de depôtitisternational courier personne de la des de de des des des des des des des d	Catégorie Identification des documents cités, avec, le cas échéant. l'indicationdes passages pertinents no, des revendications visees
novembre 1993 voir abrégé A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1–20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 1985 voir exemple 7 **Catégones spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de latechnique. non consideré comme particulierement perinent **Todocument définissant l'état général de latechnique. non consideré comme particulierement perinent **Courier antietieur, mais ispublié à la date de dépublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qui indique) **O' document se référant à une divulgation oraie, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens **Procument publié avant la date de de dépublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qui indique) **O' document particulierement periner in cate de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qui indique) **O' document particulierement periner international course priorité ou la tien de dividistion oraie, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens **Procument particulierement periner interior revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raipport au document periner interior revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raipport au document principalité avant la date de de depôtitisternational courier personne de la des de de des des des des des des des d	
Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents Todoument définissant l'état général de latechnique. non considéré comme parliculierement perinient Coument antérieur, mais publié à la date de dépublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale géle qui indiquée) Coument pouvant jeter un doute sur une revendocation de printée ou diét pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale géle qui indiquée) Coument pouvant jeter un doute sur une revendocation d'une autre citation ou pour une raison spéciale géle qui indiquée) Coument pouvant jeter un doute sur une revendocation d'une autre citation ou pour une raison spéciale géle qui indiquée) Coument particulièrement pertinent indiquée pe peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raisport au document printent. Elivention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raisport au document printent. Elivention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raisport au document printent. Elivention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raisport au document printent. Elivention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raisport au document printent. Elivention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par raisport au document particulierement pertinent considéré solément provent particulierement pertinent considéré solément provent par la des de dépôt international comme de l'active pour la des de depôt international course de la des de defot international course de la des de depôt international course de l'active pour la decument de familier par la decument de la des de depôt international course de la dece de depôt international course de la des de depôt international course de la dece de depôt	A EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 1-20
A EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1-20 1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 1985 voir exemple 7 Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents Catégones spéciales de documents cités: 'A' document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent ou après cette date 'L' document interieur, mais publié à la date dedépòt international ou après cette date 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité eu cité pour determiner la date des depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) 'O' document se référant à une dévulgation roale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "Procument publié avant la date de dépôt international course particulierement pertinent, l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par que peut etre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par que peut etre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par que par apport au document particulièrement pertinent.	1
1996 voir exemple 3 A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1-20 1985 voir exemple 7 *Catégones spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de latechnique. non considéré comme particulierement pertinent. Te* document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priomé ou cité pour déterminer la date des publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P. document publié avent la date de dépôt indequée) *O* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolèment considérée isolèment considérée somme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'inventive revendiquée ne peut étre considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement pertinent; l'inventive revendiquée ne peut detendinent à table de dépôt international ou la date de depôt au cu publice verte de nou publice verte de nou publice verte de nou publice verte au tres des des despondan	voir abrège
A EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents *Catégones spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent Te* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priomé ou cité pour determiner la date des publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *D* document publié avant la date de dépôt informational mais *E* conjument utilié avant perfuent. Finvention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document portient. Finvention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement perfuent. Finvention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément per une exposition out tous autres moyens **Courier particulièrement perfuent. Finvention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement perfuent. Finvention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement perfuent. Elimention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive par rapport au document particulièrement perfuent. Elimention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive los sous le formation de la considérée comme impliquant une activité inventive lour certifice avant la date de épôt literation de la considérée sont la courie par la courie de la considérée sont la courie par la courie de la courie par la courie par la courie de la courie par la courie de la courie pa	A FP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1-20
Por 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1–20 Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents Catégones speciales de documents cités: A' document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent c' document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent c' document définissant l'état général de late dédépôt international ou après cette date L' document définissant l'état général de late de dépôt international ou après cette date L' document puvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour determiner la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (relle qu'incliquée) C' document perfuent à la red dividation orate, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens L' document particulièrement perfuent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré inventive ne peut être considérée comme inspliquant une activité inventive par rapport au document est associé à un ou plusieurs autres occument se de même nature, cette combinaison étant évideme pour une personne du métier considérée comme nature, cette combinaison étant évideme pour une personne du métier considérée comme nature, cette combinaison étant évideme pour une personne du métier considérée comme nature.	
Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents Catégones spéciales de documents cités: A' document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulièrement pertinent; mais publié à la date dedépôt international ou après cette date C' document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priomé ou cité pour déterminer la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) C' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P' document publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartemenant pas à l'état de la victe de priorité ou cité pour determiner la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) C' document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) C' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P' document publié aurei patriculièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré soldiement considérée comme mouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré soldiement ou publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartement partinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré soldiement ou publiée avert de des depondres de depondres de l'appartement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme mouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document pertinent; l'invention revendiquée ne peut	voir exemple 3
Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents Catégones spéciales de documents cités: A' document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulièrement pertinent; mais publié à la date dedépôt international ou après cette date C' document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priomé ou cité pour déterminer la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) C' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P' document publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartemenant pas à l'état de la victe de priorité ou cité pour determiner la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) C' document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée) C' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P' document publié aurei patriculièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré soldiement considérée comme mouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré soldiement ou publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartement partinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré soldiement ou publiée avert de des depondres de depondres de l'appartement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme mouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document pertinent; l'invention revendiquée ne peut	1-20
Voir a suite du cadre C pour la finde la liste des documents *Catégones spéciales de documents cités: *A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L' document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date depublication d'une autre citation ou pour une reisons spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document unité avant la date de dépôt international, mais	A I El O 103 000 A (CIBA GETG) May 27 Geometre
Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents *Catégones spéciales de documents cités: *A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L' document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour determiner la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale felle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique perturent, mais citépour comprendre le principe ou la théorie constituent le base de l'invention "A" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par apport au document considéré sodiment en peut être considérée commen impliquant une activité inventive lorsque le document se reférant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée commen impliquant une activité inventive lorsque le document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée commen impliquant une activité inventive lorsque le document autre international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais citépour comprendre le principe ou la théorie constituent le base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive lorsque le document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document set associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier ne peut être considérée	l 1 77 77
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
*Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié après la date de dépôt international date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme împliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres document set associé à un ou plusieurs autres pour une personne du métier	
"A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôtitifernational mais	Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents X Les documents de familles de brevets sont indiques en annexe
"A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulierement pertinent tous autres moyens et et date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôtinternational, mais technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme inpuliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document set même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	1 - document utteneur public abres taldate de depot international ou ta
"E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépúblicerpational, mais "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ne peut être considérée comme Impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	TA" document définissant l'état général de latechnique, non technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date depublication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considéré comme Impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	"E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut
autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres une exposition ou tous autres moyens "D" document publié avant la date de dépositifernational, mais "D" document publié avant la date de dépositifernational, mais	"L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de inventive par rapport au document considéré isolément
une exposition ou tous autres moyens documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
i "P" document punile avant la date de depolitiernational, mais	une exposition ou tous autres moyens documents de même nature, cette combinaison étant évidente
posterieurement à la date de priorité revendiquée "&" document qui fait partie de la même famillede brevets	1 "P" document public avant la date de depotinternational, mais
Date à laquelle la recherche internationale a étéeffectivement achevée Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
20 janvier 1998 30/01/1998	20 janvier 1998 30/01/1998
Nom et adresse postale de l'administrationchargee de la recherche internationale Fonctionnaire autorisé	Nom et adresse postale de l'administrationchargee de la recherche internationale Fonctionnaire autorisé
Office Europeen des Brevets. P.B. 5818 Patentlaan 2	Office Européen des Brevets. P.B. 5818 Patentilaan 2
NI - 2280 HV Rijswijk	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 De Jong, B
NL - 2280 HV Riiswijk	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, De Jang R

WELOWY DE WESTERSTIE HATERAMITASIANE

Renseignements relatifs au .embres de familles de brevets

PCT/FR 97/01995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0570838 A	24-11-93	IT 1255729 B US 5346691 A	15-11-95 13-09-94
EP 0704444 A	03-04-96	AU 3064495 A	28-03-96
EP 0165608 A	27-12-85	JP 1808289 C JP 5017226 B JP 61024577 A	10-12-93 08-03-93 03-02-86

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.